

MOISTURE-CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2001172515 (A)

Publication date: 2001-06-26

Inventor(s): OKADA TAKAYUKI; NAKAMURA HIROMASA; TABUCHI HITOSHI; MORI KIYOMI +

Applicant(s): NITTO KASEI CO LTD +

Classification:


- international: *C08K5/57; C08K5/5419; C08L101/00; C08L101/02; C08L101/16; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/16; C08K5/57*

- European:

Application number: JP19990362936 19991221

Priority number(s): JP19990362936 19991221

Also published as:

 JP3449956 (B2)

Abstract of JP 2001172515 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified-silicone-based moisture-curable composition of which the stability of a cure catalyst is excellent. **SOLUTION:** This composition mainly comprises (A) 100 pts.wt. silyl-group- containing organic polymer having at least one silicon atom bonded to a hydrolyzable group at the molecular end or in the side chain and (B) 0.1-10 pts.wt. cure catalyst, provided the catalyst is a mixture comprising 80-50 wt.% dialkyltin compound and 20-50 wt.% silicate compound.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-172515
(P2001-172515A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 K 5/57	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/57		C 0 8 L 101/00	

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-362936	(71)出願人	000227342 日東化成株式会社 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号
(22)出願日	平成11年12月21日(1999.12.21)	(72)発明者	岡田 貴之 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内
		(72)発明者	中村 博征 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内
		(74)代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 湿気硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化触媒の安定性が優れた変性シリコーン系湿気硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部と硬化触媒(B)0.1~10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒(B)が、ジアルキル錫化合物80~50重量%とシリケート化合物20~50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

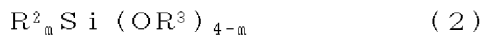
【請求項1】 分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部と硬化触媒(B)0.1～10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒(B)が、ジアルキル錫化合物80～50重量%とシリケート化合物20～50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物。

【請求項2】 ジアルキル錫化合物が一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素原子数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 X は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシル基、オルガノシリケート基、炭素原子数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアセト酢酸アルキルエステル基、アセチルアセトン基よりなる群から選択される基である)で表される化合物である請求項1記載の湿気硬化性組成物。

【請求項3】 シリケート化合物が一般式(2)：



(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 m 個の R^2 、 $(4-m)$ 個の R^3 は同一であっても異なってもよく、 m は0～3の整数である)で表される化合物またはその加水分解物である請求項1記載の湿気硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化触媒の安定性が優れた湿気硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】1液型の湿気硬化性ゴムとしては、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリサルファイド系ゴム等が知られている。1液型の湿気硬化性ゴムは、一般に硬化が速く、2液型のものに比べ液の混合調整等の必要がない等、作業性の点で優れている。

【0003】しかし、シリコン系ゴムのものは、周囲への汚染の可能性、表面への塗装性の点で問題があり、ウレタン系ゴムのものは、貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、変色等の点で問題がある。さらに、ポリサルファイド系ゴムについても、硬化性、周囲への汚染の可能性の点で問題がある。

【0004】変成シリコン系ゴムは、ポリエーテル等を主鎖とする架橋可能な加水分解性珪素官能基を有する重合体であり、硬化触媒を用いて密封下では長期間安定であるが、湿気にさらすと急速に硬化してゴム状物質に変わる1液型組成物である(特公昭62-35421号公報、特開昭61-141761号公報、特開平1-58219号公報)。この重合体は、ポリウレタン系に比べ貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、耐変色性が良好であり、ポリサルファイド系に比べ、硬化性に優れ、周囲へ

の汚染性が少なく、毒性がない。また、通常のシリコン系に比べ周囲への汚染性が少なく、表面への塗装性が良好である。この加水分解性珪素官能基を有する重合体の硬化触媒として、チタン酸エステル化合物、錫カルボン酸塩化合物、アミン化合物等が知られているが、一般的には、ジアルキル錫化合物が硬化触媒として主に使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらのジアルキル錫化合物は、水分に対して安定性が十分でなく、組成物の貯蔵安定性および接着性、耐水性が著しく劣り、プライマー等を使用する必要があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、取り扱い性、安定性に優れた硬化触媒およびこれを主成分とする変性シリコン系湿気硬化性組成物について検討し、本発明に至った。

【0007】すなわち請求項1に係る発明は、分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体

(A)100重量部と、硬化触媒(B)0.1～10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒(B)が、ジアルキル錫化合物80～50重量%とシリケート化合物20～50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物に関する。

【0008】さらに請求項2に係る発明は、ジアルキル錫化合物が一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素原子数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 X は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシル基、オルガノシリケート基、炭素原子数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアセト酢酸アルキルエステル基、アセチルアセトン基よりなる群から選択される基である)で表される化合物である請求項1記載の湿気硬化性組成物に関する。

【0009】さらに請求項3に係る発明は、シリケート化合物が一般式(2)：

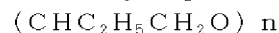


(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 m 個の R^2 、 $(4-m)$ 個の R^3 は同一であっても異なってもよく、 m は0～3の整数である)で表される化合物またはその加水分解物である請求項1記載の湿気硬化性組成物に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いる有機重合体(A)は、分子末端又は側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子(以下、加水分解性基と結合した珪素基という場合がある)を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体であり、その主鎖としては、アルキレンオキ

シド重合体ないしポリエーテル、エーテル・エステルブロック共重合体等が挙げられる。また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体等が挙げられる。前記アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテルとしては、



等の繰り返し単位を有するものが例示される。ここでnは、2以上の整数である。

【0011】また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体としては、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の単独重合体またはこれらの2種以上の共重合体等が挙げられる。より具体的には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0012】加水分解性基と結合した珪素基は、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基のことである。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等が挙げられる。ここで、1つの珪素原子に結合したこれら加水分解性基の数は1~3の範囲から選択される。また1つの珪素原子に結合した加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに加水分解性基と非加水分解性基が1つの珪素原子に結合していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基としては、取り扱いが容易である点で、特にアルコキシシリル基（モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む）が好ましい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。加水分解性基と結合した珪素基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

【0013】本発明で用いる有機重合体(A)の分子量

は、特に制約はないが、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化性組成物とした場合に使用上困難となるから、数平均分子量として30000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、鐘淵化学工業(株)製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

【0014】本発明に用いる硬化触媒(B)としては、ジアルキル錫化合物とシリケート化合物の混合物が好ましく使用される。ここでジアルキル錫化合物とシリケート化合物の混合比は、両者の合計量に対して、ジアルキル錫化合物80~50重量%、シリケート化合物20~50重量%である。シリケート化合物が、20重量%未満であると触媒および硬化性組成物の安定化効果が十分でなく、一方50重量%より多く添加してもそれ以上の効果は表れない。

【0015】ジアルキル錫化合物としては、ジアルキル錫ジカルボキシレート、ジアルキル錫ジアルコキシサイド、ジアルキル錫ビス(トリアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(モノアルキルジアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(ジアルキルモノアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(トリアルキルシリケート)、ジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)等が挙げられるが、好ましくは、ジアルキル錫ジアルコキシサイド、ジアルキル錫ビス(トリアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(モノアルキルジアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(ジアルキルモノアルコキシシリケート)、ジアルキル錫ビス(トリアルキルシリケート)、ジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)等である。

【0016】中でも、一般式(1)で表わされるジアルキル錫化合物が好ましい。一般式(1)において、R¹で表わされる炭素原子数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル等が挙げられる。Xで表わされる炭素原子数1~18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ラウリルオキシ、ステアリルオキシ等が挙げられる。Xで表わされるオルガノシリケート基としては、トリアルコキシシリケート、モノアルキルジアルコキシシリケート、ジアルキルモノアルコキシシリケート、トリアルキルシリケート等が挙げられる。ここで、アルコキシ基としては炭素原子数1~4のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ

シ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ等が挙げられ、アルキル基としては炭素原子数1～4のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等が挙げられる。Xで表わされるアセト酢酸アルキルエステル基とは、アセト酢酸アルキルエステル中の2位のメチレン基の水素原子が1個取れた構造の1価の基を意味する。アセト酢酸アルキルエステルにおける炭素原子数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。Xで表わされるアセチルアセトン基とは、アセチルアセトン中のメチレン基の水素原子が1個取れた構造の1価の基を意味する。

【0017】一般式(1)で示されるジアルキル錫ジアルコキサイドとしては、具体的には、ジメチル錫ジメトキサイド、ジメチル錫ジエトキサイド、ジメチル錫ジプロポキサイド、ジメチル錫ジブトキサイド、ジメチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキサイド)、ジメチル錫ジラウリルオキサイド、ジメチル錫ジステアリルオキサイド、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ジエトキサイド、ジブチル錫ジプロポキサイド、ジブチル錫ジブトキサイド、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキサイド)、ジブチル錫ジラウリルオキサイド、ジブチル錫ジステアリルオキサイド、ジオクチル錫ジメトキサイド、ジオクチル錫ジエトキサイド、ジオクチル錫ジプロポキサイド、ジオクチル錫ジブトキサイド、ジオクチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキサイド)、ジオクチル錫ジラウリルオキサイド、ジオクチル錫ジステアリルオキサイド、ジラウリル錫ジメトキサイド、ジラウリル錫ジエトキサイド、ジラウリル錫ジプロポキサイド、ジラウリル錫ジブトキサイド、ジラウリル錫ビス(2-エチルヘキシルオキサイド)、ジラウリル錫ジラウリルオキサイド、ジラウリル錫ジステアリルオキサイド等が挙げられる。これらのジアルキル錫ジアルコキサイドは、ジアルキル錫オキサイドと相当するアルコールを窒素雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。また、ジアルキル錫オキサイドとフタル酸オクチルやラウリン酸エチル等のエステル化合物とを窒素雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。

【0018】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(トリアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジオク

チル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリブトキシシリケート)等が挙げられる。

【0019】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(モノアルキルジアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)等が挙げられる。

【0020】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(ジアルキルモノアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)等が挙げられる。

【0021】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(トリアルキルシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジメチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジメチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリブチルシリケート)等が挙げられる。

【0022】これらのジアルキル錫シリケート化合物は、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジカルボキシレートとトリオルガノシリケート化合物とを窒素雰

囲気下で加熱して反応させることで得られる。

【0023】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)及びジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジオクチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジラウリル錫ビス(アセチルアセトナート)等のジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)化合物、ジメチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(オクチルアセトアセテート)等のジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)が挙げられる。これらのジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)及びジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)は、ジアルキル錫オキサイドとアセチルアセトンまたはアセト酢酸アルキルエステルを窒素雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。

【0024】これらのジアルキル錫化合物は前記の方法のほか、他の公知の方法で製造できるが、日東化成(株)製のネオスタンU-8、ネオスタンU-100、ネオスタンU-200、ネオスタンU-220、ネオスタンU-810、ネオスタンU-820等の市販品を使用してもよい。

【0025】本発明において、前記ジアルキル錫化合物と組み合わせて使用されるシリケート化合物としては、一般式(2)で表わされるシリケート化合物およびその加水分解物が好適に使用される。一般式(2)において、 R^2 、 R^3 で表される炭素原子数1~4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等のアルキル基等が挙げられる。m個の R^2 は同一であってもよく、異なってもよい。また(4-m)個の R^3 は同一であっても、異なってもよい。

【0026】一般式(2)で表されるシリケート化合物およびその加水分解物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、およびそれらの

加水分解物、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシブチルシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジプロピルシラン、ジエトキシジイソプロピルシラン、ジエトキシジブチルシラン等のジアルキルジアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリプロピルシラン、エトキシトリイソプロピルシラン、エトキシトリブチルシラン等のトリアルキルモノアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物が挙げられる。加水分解物は取扱い性及び混合のしやすさ等から5量体以下が好ましい。これらの内、テトラアルコキシシランまたはその加水分解物が好ましく、さらに好ましくはテトラエトキシシランである。

【0027】本発明の湿気硬化性組成物においては、硬化触媒(B)の含有量は、シリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。硬化触媒(B)の量が前記範囲未満では、硬化性能が不十分であり、一方前記範囲を超えると、硬化後の硬化物の還元率、耐候性等の物性が悪くなることがある。

【0028】本発明の湿気硬化性組成物には、硬化を促進し基材への密着性を良くするため、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することができ、具体的には、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、δ-アミノブチル(メチル)ジエトキシシラン、N,N'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンおよびこれらの部分加水分解物等が挙げられる。

【0029】また本発明の湿気硬化性組成物には、さらに充填剤、着色剤、可塑剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等、硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。例えば充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレイ、焼成クレイ、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスパルーン、ガラス繊維、石棉、ガラスフィラメント、粉碎石英、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等が挙げられる。着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が挙げられる。可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジ

イソデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ系可塑剤、塩素化パラフィン等が挙げられる。タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ベントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。また他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化物分解剤、各種の老化防止剤等が挙げられる。

【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定されるものではない。

【0031】製造例1

温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた500mlの四ツ口フラスコに窒素気流下で、ジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、2-エチルヘキサノール52.1g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕

	C (%)	H (%)
測定値	40.5	8.2
理論値	40.6	8.2

【0034】製造例3

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、アセチルアセトン40.0g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体C 81.1g(収率94%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(547cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)の生成が確認できた。

【0035】製造例4

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、アセト酢酸エチル52.1g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体D 98.8g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(550cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセテート)の生成が確認できた。

【0036】製造例5

	C (%)	H (%)
測定値	47.7	9.3
理論値	47.8	9.2

【0039】製造例7

製造例4のジブチル錫オキシドの代わりに、ジオクチル錫オキシド72.2g(0.2mol)を使用し、製造例4と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体G 104.3g(収率96%)を得た。この化合物は、FT-

IRにてSn-O-Cの吸収(547cm⁻¹)の出現により、ジオクチル錫ビス(エチルアセトアセテート)の生成が確認できた。

【0032】製造例2

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、酢酸24.0g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応処理した後、ついで正珪酸エチル(テトラエトキシシラン)83.3g(0.4mol)を仕込み、120℃にて3時間反応させ、生成した酢酸エチルを減圧留去して淡黄色透明液体B 114.7g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm⁻¹)の消失と次の元素分析の結果より、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。

【0033】

O (%)	Si (%)	Sn (%)
21.7	9.5	20.1
21.6	9.5	20.1

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、フタル酸ジオクチル156.2g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体E 199.8g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(550cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ジオクチルオキシサイドの生成が確認できた。

【0037】製造例6

製造例2のジブチル錫オキシドの代わりに、ジオクチル錫オキシド72.2g(0.2mol)を使用し、製造例2と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体F 136.5g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm⁻¹)の消失と次の元素分析の結果より、ジオクチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。

【0038】

O (%)	Si (%)	Sn (%)
17.9	8.1	17.0
18.1	8.0	16.9

IRにてSn-O-Cの吸収(547cm⁻¹)の出現により、ジオクチル錫ビス(エチルアセトアセテート)の生成が確認できた。

【0040】製造例8

製造例2のジブチル錫オキシドの代わりに、ジメチル錫

オキシド33.0g(0.2mol)を使用し、製造例2と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体H99.4g(収率98%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm

	C (%)	H (%)
測定値	33.2	7.3
理論値	33.2	7.1

【0042】実験例1～12および比較実験例1～8<触媒の安定性試験>製造例1～8で得られた錫化合物A～Hのそれぞれ50重量部に対し、正珪酸エチル(テトラエトキシシラン)50重量部を混合したもの(実験例1、3、5、7、9～12)、および製造例1～4で得られた錫化合物A～Dのそれぞれ50重量部に対し、エチルシリケート40(多摩化学工業(株)製ポリ珪酸エチルエステル(4～5量体))50重量部を混合したもの(実験例2、4、6、8)、並びに比較例として製造例1～8で得られた錫化合物A～Hにテトラエトキシ

⁻¹)の消失と次の元素分析の結果よりジメチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。

【0041】

O (%)	Si (%)	Sn (%)
25.1	11.1	23.3
25.2	11.1	23.4

シラン、エチルシリケート40を添加しないもの(比較実験例1～8)を、透明なガラス瓶に入れ、室温にて静置して、状態を経時にて比較した。状態の判定は下記の基準に基づいて行った。結果を表1に示す。

○: クリアーな状態。

△: 増粘または白濁が生じた。

×: ゲル化または沈殿が生じた。

【0043】

【表1】

	配 合 割 合(重量部数)				外 観								
	錫化合物		正珪酸 エチル	エチルシリ ケート40	1日後	3日後	5日後	7日後	14日後	1ヵ月後	2ヵ月後	3ヵ月後	
実験例1	錫化合物A	50	50	-	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例2	錫化合物A	50	-	50	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例3	錫化合物B	50	50	-	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例4	錫化合物B	50	-	50	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例5	錫化合物C	50	50	-	○	○	○	○	○	△	△	△	
実験例6	錫化合物C	50	-	50	○	○	○	○	○	△	△	△	
実験例7	錫化合物D	50	50	-	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例8	錫化合物D	50	-	50	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例9	錫化合物E	50	50	-	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例10	錫化合物F	50	50	-	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例11	錫化合物G	50	50	-	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例12	錫化合物H	50	50	-	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較実験例1	錫化合物A	100	-	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例2	錫化合物B	100	-	-	○	○	○	○	○	○	△	△	
比較実験例3	錫化合物C	100	-	-	○	○	○	○	○	×	×	×	
比較実験例4	錫化合物D	100	-	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例5	錫化合物E	100	-	-	○	○	○	○	○	△	×	×	
比較実験例6	錫化合物F	100	-	-	○	○	○	○	○	○	△	△	
比較実験例7	錫化合物G	100	-	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例8	錫化合物H	100	-	-	○	○	○	○	○	○	△	△	

【0044】実施例1～12および比較例1～8
実施例1、2、7、8、11及び比較例1、4、7は安定性試験3日終了後の触媒を、実施例5、6及び比較例3は安定性試験21日終了後の触媒を、実施例3、4、9、10、12及び比較例2、5、6、8は安定性試験3ヵ月終了後の触媒を各種材料と表2に示す配合比で室温25℃、湿度60%の恒温槽にて混練した後放置し、スナップタイム(半ゲル化状になるまでの時間)とタックフリータイム(表面タックのなくなるまでの時間)を測定した。結果を表2に示す。表2における材料は次ぎ

のものを表わす。

【0045】MSポリマーS303:加水分解性珪素基を含む重合体(鐘淵化学工業(株)製)

ノクラックNS-6 : 老化防止剤(大内新興化学工業(株)製)

DOP : ジオクチルフタレート

A-1100 : アミノ基置換アルコキシシラン化合物(日本ユニカー(株)製)

【0046】

【表2】

組成物成分	(重量部)	実施例												比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
MSシリ-3303		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
二酸化チタン		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
水添ヒマシ油		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ラックNS-6		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ビニルアルキルギタラン		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DOP		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
A-1100		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
実施例1		6																			
実施例2			6																		
実施例3				6																	
実施例4					6																
実施例5						6															
実施例6							6														
実施例7								6													
実施例8									6												
実施例9										6											
実施例10											6										
実施例11												6									
実施例12													6								
比較実施例1														6							
比較実施例2															6						
比較実施例3																6					
比較実施例4																	6				
比較実施例5																		6			
比較実施例6																			6		
比較実施例7																				6	
比較実施例8																					6
スナックタイム (min)		30	40	45	45	35	35	30	40	50	60	45	50	150	120	130	150	250	200	200	250
タケアゲタイム (min)		250	270	200	200	180	180	220	270	300	230	200	250	500	450	450	480	600	550	500	600

【0047】表1、表2から明らかなように、本発明のジアルキル錫化合物とシリケート化合物からなる触媒を使用する硬化性組成物（実施例1～12）は、触媒としてジアルキル錫化合物のみを含有する硬化性組成物（比較例1～8）に比べ、空气中で安定であり、長期間触媒

活性が失活しないことがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明の湿気硬化性組成物は空气中で長期間触媒活性が失われず、シーリング剤、コーティング剤、弾性接着剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田淵 均
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内

(72)発明者 毛利 喜代美
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CH051 CP022 CP032 CP181
EZ016 EZ036 EZ046 EZ056
FD146